

学校编号: 10384
学号: 20051302211

分类号_____密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

金汞齐微电极的研制及其在测量
海洋沉积物间隙水中DO、 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的应用

Development of Hg-Au Microelectrodes for Measuring
DO, Mn^{2+} and Fe^{2+} in Pore Water of Marine Sediments

司靖宇

指导教师姓名: 许昆明 副教授

专 业 名 称: 环 境 科 学

论文提交日期: 2008 年 7 月

论文答辩时间: 2008 年 8 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: 胡 明 辉

评 阅 人: 张 远 辉

李春园

2008 年 8 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为许昆明课题的研究成果,获得(国家自然科学基金面上项目“应用多种微电极技术研究近岸沉积物溶解氧、锰、铁和硫的还原梯度及其指示的有机碳氧化分解状况”)课题经费或实验室的资助,在(海洋微电极)实验室完成。

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

Xiamen University
Environmental Science Research Center

Master's thesis

**Development of Hg-Au Microelectrodes for Measuring
DO, Mn^{2+} and Fe^{2+} in Pore Water of Marine Sediments**

by Jingyu Si

Supervisor: Associate Professor Kunming Xu

July 2008

答辩委员会

主席： 胡明辉 教授（厦门大学海洋系）

委员：

张远辉 研究员（国家海洋局第三研究所）

李春园 教授（厦门大学环境科学研究中心）

秘书：郑楠 助理工程师（厦门大学环境科学研究中心）

目 录

摘要	1
Abstract.....	2
第一章 绪论.....	4
第一节 海洋沉积物中的早期成岩作用.....	4
第二节 沉积物化学参数的传统定量方法.....	6
第三节 微电极技术在沉积物研究中的应用.....	8
1.3.1 电位型微电极.....	8
1.3.2 极谱微电极.....	11
1.3.3 伏安微电极.....	12
第四节 本论文研究目标.....	15
参考文献.....	16
第二章 金汞齐微电极的研制及表征.....	20
第一节 引言.....	20
第二节 实验部分.....	21
2.2.1 仪器和试剂.....	21
2.2.2 金汞齐微电极的制作方法.....	21
2.2.3 三电极体系.....	23
2.2.4 方波伏安法.....	24
2.2.5 电极校准.....	25

第三节 结果与讨论	28
2.3.1 溶解氧	28
2.3.2 Mn(II)	29
2.3.2 Fe(II)	30
2.3.3 S(-II)	31
第四节 厦门西港沉积物测量	32
2.4.1 沉积物类型表征	32
2.4.2 金汞齐微电极在厦门西港沉积物测量中的初步应用	38
2.4.3 结果与讨论	38
参考文献	41
第三章 金汞齐微电极在南海沉积物测量中的应用	42
第一节 引言	42
第二节 材料与方法	44
3.2.1 采样区域概况	44
3.2.2 沉积物采样与保存	44
3.2.3 沉积物间隙水中DO、Mn ²⁺ 、Fe ²⁺ 浓度梯度的测定	46
3.2.4 有机碳的测定	47
3.2.5 氧化还原电位(Eh)的测定	48
第三节 结果与讨论	49
3.3.1 海水中溶解氧、温度及盐度垂直剖面	49
3.3.2 沉积物间隙水中DO、Mn ²⁺ 、Fe ²⁺ 浓度梯度分布	51

3.3.3 海水-沉积物界面氧气的扩散通量及其消耗速率.....	55
3.3.4 沉积物中有机碳 (TOC)	57
参考文献.....	62
第四章 结论与展望.....	64
附录.....	66
致谢.....	67

Content

Abstract.....	2
Chapter 1 Introduction.....	4
1.1 Early diagenesis of marine sediments.....	4
1.2 Traditional methods for quantifying chemical parameters of marine sediments.....	6
1.3 The application of microelectrode technique in marine sediments....	8
1.3.1 Potentionmetric microelectrodes.....	8
1.3.2 Polarographic microelectrodes.....	11
1.3.3 Voltammetric microelectrodes.....	12
1.4 Objectives of this study	15
References	16
Chapter 2 Preparation and characterization of Hg-Au microelectrode	20
2.1 Introduction	20
2.2 Experiments.....	21
2.2.1 Apparatuses and reagents	21
2.2.2 Construction method of Hg-Au microelectrode.....	21
2.2.3 Three-electrode system.....	23
2.2.4 Square wave voltammetry.....	24
2.2.5 Electrode calibration.....	25
2.3 Results and discussion.....	28

2.3.1	Dissolved oxygen.....	28
2.3.2	Mn(II).....	29
2.3.2	Fe(II).....	30
2.3.3	S(- II).....	31
2.4	The measurements for coastal marine sediments in Xiamen Western Bay.....	32
2.4.1	Characterization of sediments types.....	32
2.4.2	Preliminary application of Hg-Au microelectrode for measuring sediments in Xiamen Western Bay	38
2.4.3	Results and discussion	38
	References	41
Chapter 3	The application of Hg-Au microelectrode for measuring sediments in South China Sea	42
3.1	Introduction.....	42
3.2	Materials and methods.....	44
3.2.1	General situation of sampling sites	44
3.2.2	Sediments sample collection and preservation.....	44
3.2.3	Measuring concentration profiles of DO, Mn ²⁺ and Fe ²⁺ in sediment porewater	46
3.2.4	Measuring total organic carbon.....	47
3.2.5	Measuring redox potential.....	48
3.3	Results and discussion.....	49
3.3.1	Profiles for salinity, temperature and dissolved oxygen in seawater.....	49

3.3.2	Concentration profiles of DO, Mn^{2+} and Fe^{2+} in sediment porewater.....	51
3.3.3	O_2 diffusive fluxes and consumption rate at the sediment/seawater interface	55
3.3.4	Total organic carbon in sediments.....	57
	References	62
Chapter 4	Conclusion and prospect.....	64
	Appendix.....	66
	Acknowledgements.....	67

图、表目录

图 1-1 CO ₂ 微电极的结构示意图.....	9
图 2-1 金汞齐微电极结构示意图.....	23
图 2-2 三电极系统电路.....	24
图 2-3 方波伏安法的扫描波形.....	25
图 2-4. 海水中溶解氧的方波伏安图.....	26
图 2-5 不同浓度的锰(II)的方波伏安图组.....	29
图 2-6 Mn(II)标准工作曲线.....	29
图 2-7 不同浓度的铁(II)的方波极谱图组.....	30
图 2-8 Fe(II)标准工作曲线.....	30
图 2-9 不同浓度硫(-II)的方波极谱图组.....	31
图 2-10 S(-II)标准工作曲线.....	31
图 2-11 粒径分布频度曲线.....	35
图 2-12 实测沉积物中的溶解氧方波伏安图组.....	39
图 2-13 实测沉积物中的溶解氧及锰(II)方波伏安图组.....	39
图 2-14 实测沉积物中的 Mn(II)和 Fe(II)共存的方波伏安图.....	40
图 3-1 研究区域和采样站点.....	45
图 3-2 2Y90 站位海水溶解氧、温度及盐度垂直剖面图.....	49
图 3-3 Y10 站位海水溶解氧、温度及盐度垂直剖面图.....	50
图 3-4 Y20 站位海水溶解氧、温度及盐度垂直剖面图.....	51
图 3-5 2Y90站沉积物间隙水中DO、Mn ²⁺ 、Fe ²⁺ 浓度梯度.....	52

图 3-6 Y10 站沉积物间隙水中DO、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 浓度梯度分布.....	53
图3-7 Y20站沉积物间隙水中DO、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 浓度梯度分布.....	54
图 3-8 有机碳平均值柱状图.....	57
图 3-9 有机碳、氮垂直分布.....	58
图 3-10 C/N 比平均值柱状图.....	59
图 3-11 沉积物中 Eh 垂直剖面图.....	60
表 1-1 沉积物中不同氧化剂氧化有机物的自由能.....	5
表 1-2 几种间隙水制备方法优缺点的比较.....	7
表 2-1 粒度分析成果报表.....	36
表 3-1 采样站点情况表.....	45
表 3-2 DO 的渗透深度及其在海水-沉积物界面的扩散通量和消耗速率...	56
表 3-3 沉积物氧化还原特性与 Eh 的关系.....	60
表3-4 可分解有机碳的浓度、分解速率及在表层沉积物中的滞留时间. ...	61

Figures and Tables

Fig.1-1 Schematic diagram of a Severinghaus pCO ₂ microelectrode	9
Fig.2-1 Schematic diagram of the gold-based mercury microelectrode.....	23
Fig.2-2 Circuit of three-electrode system.....	24
Fig.2-3 The scanning waveform of square wave voltammetry is the sum of a simple symmetrical square wave and a staircase wave of the same phase and frequency.....	25
Fig.2-4 Square wave voltammogram for dissolved oxygen in seawater.....	26
Fig.2-5 Square wave voltammograms for dissolved Mn ²⁺ in seawater electrolytes	29
Fig.2-6 Standard working Curve of Mn(II)	29
Fig.2-7 Square wave voltammograms for dissolved Fe(II) in deaerated seawater	30
Fig.2-8 Standard working curve of Fe(II)	30
Fig.2-9 Square wave voltammograms for dissolved S(-II) in deaerated seawater	31
Fig.2-10 Standard working curve of S(- II)	31
Fig.2-11 Grain size distribution frequency plot.....	35
Fig.2-12 Square wave voltammograms for dissolved oxygen profile measured within sediment at a depth resolution of 0.3mm.	39
Fig.2-13 Square wave voltammograms for dissolved oxygen and Mn(II) profile measured within sediment at a depth resolution of 0.3mm.	39
Fig.2-14 Square wave voltammogram for Mn(II) and Fe (II) measured at a	

sediment depth.....	40
Fig.3-1 Research area and sampling sites.....	45
Fig.3-2 Diagram of vertical profiles for salinity, temperature and dissolved oxygen in seawater at 2Y20-site.....	49
Fig.3-3 Diagram of vertical profiles for salinity, temperature and dissolved oxygen in seawater at Y10-site.....	50
Fig.3-4 Diagram of vertical profiles for salinity, temperature and dissolved oxygen in seawater at Y20-site.....	51
Fig.3-5 The concentration profiles for DO, Mn^{2+} and Fe^{2+} in sediment porewater at 2Y90-site.....	52
Fig.3-6 Grads of concentration profile for DO, Mn^{2+} and Fe^{2+} in sediment porewater at Y10-site.....	53
Fig.3-7 Grads of concentration profile for DO, Mn^{2+} and Fe^{2+} in sediment porewater at Y20-site.....	54
Fig.3-8 Diagram of total organic carbon mean concentrations.....	57
Fig.3-9 Diagram of total organic carbon and nitrogen vertical distributing profiles.....	58
Fig.3-10 Diagram of C/N mean value	59
Fig.3-11 Diagram of Eh vertical profiles in sediments.....	60
Tab.1-1 Free Energies of organic Matter Oxidation by Oxidants in Sediments.....	5
Tab.1-2 Comparison of the advantages and disadvantages of five sampling techniques for sediment porewater.....	7
Tab.2-1 Result of grain size analyse of sediments samples.....	36

Tab.3-1 Survey of sampling sites.....	45
Tab.3-2 O₂ penetration depths, fluxes and consumption rate at the sediment/seawater interface	56
Tab.3-3 Relation of Eh and redox characteristic in sediments.....	60
Tab.3-4 The content of degradable organic carbon, degradation rate and residence time in surface sediments.....	61

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库